# BEST AVAILABLE COPY

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-150136

(43)Date of publication of application: 13.06.1995

(51)Int.CI.

CO9K 11/06

HO5B 33/14

(21)Application number: 05-076874

(71)Applicant: TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing:

02.04.1993

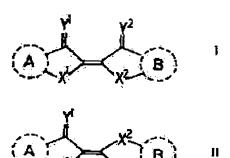
(72)Inventor: ENOKIDA TOSHIO

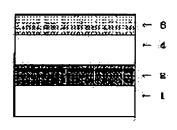
### (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve stability during repeated use and luminous intensity by incorporating a specific compd. into the luminescent layer.

CONSTITUTION: A transparent anode A2 with a thickness of 10nm to 10µm gel is formed from a conductive substance having a work function higher than 4eV on a transparent substrate 1 having sufficient mechanical and thermal strengths by vapor deposition or sputtering. On the anode A2 is formed a luminescent layer 4 which comprises at least one thin org. compd. layer of which at least one layer contains a compd. of formula I and/or formula II (wherein A and B are each an alicyclic, an arom. hydrocarbon, an arom. heterocyclic, or a hetrocyclic group; X1, X2, Y1, and y2 are each O, S. Se, Te, NR1, or PR2; and R1 and R2 are each II, halogen, cyano, nitro, amino, ester, mono- or di- substd. amino, acylamino, hydroxyl, alkoxy, etc.) and, if necessary, a luminescent substance, an assistant luminescent substance, a hole transport substance, etc. On the





luminescent layer 4 is formed a transparent cathode B6 with a thickness of 10nm to  $10\mu m$  from a conductive substance having a work function lower than 4eV by vapor deposition or sputtering.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3246053

[Date of registration]

02.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

Jean Ching I AC

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

02.11.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-150136

(43) 公開日 平成7年(1995) 6月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

體別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

C09K 11/06

Z 9159-4H

H05B 33/14

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平5-76874

(22)出顧日

平成5年(1993)4月2日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン

**キ製造株式会社内** 

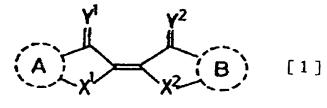
### (54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

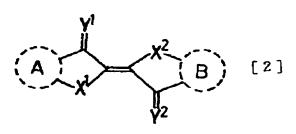
## (57)【要約】

(修正有)

【目的】 高輝度・高発光効率であり、発光劣化が少な く信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子を提供す る。

【構成】 一対の電極間に、一層または複数層の有機化 合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネ ッセンス素子において、少なくとも一層が一般式[1] および/または一般式 [2] で示される化合物を含有す る層である有機エレクトロルミネッセンス素子。



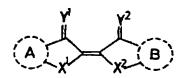


〔式中、A、Bは、脂肪族式環基、もしくは芳香族式環 基など、 $-X^1-, -X^2-, =Y^1$  および= $Y^2$  は、 O, S, Se, Teなどを示す。〕

### 【特許請求の範囲】

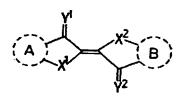
【請求項1】 一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が下記一般式[1]および/または一般式[2]で示される化合物を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。一般式[1]

【化1】



一般式 [2]

【化2】



[式中、AおよびBはそれぞれ独立に、置換もしくは未 20 置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳 香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、 置換もしくは未置換の複素環基を表す。 $-X^1-$ 、 $-X^2$ -、=Y<sup>1</sup>および=Y<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、O、S、S e、Te、NR<sup>1</sup>またはPR<sup>2</sup>を示す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、 それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 ニトロ基、アミノ基、エステル基、モノまたはジ置換ア ミノ基、アシルアミノ基、水酸基、アルコキシ基、メル カプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリー ルオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、 シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、ス ルフォン酸基、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換も しくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭 素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香 族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。〕

【請求項2】 一対の電極間に一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が一般式[1] および/または一般式[2] で示される化合物を含有する層であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロル 40ミネッセンス素子。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものである。

### [0002]

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発 光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が 有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL は、発光層および眩層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。

【0004】この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は数100cd/m²、最大発光効率は1.51m/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながち、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発が望まれているのが現状である。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光強度が大きく、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]および/または一般式[2]で表される有機化合物を使用した有機EL素子が、発光強度が大きく、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見いだし、本発明に至った。

[0006]

【課題を解決するための手段】即ち、第一の発明は、一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が下記一般式[1]および/または一般式[2]で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0007】一般式[1]

[0008]

【化1】

$$\begin{pmatrix} A & Y^2 \\ X^2 & B \end{pmatrix}$$

【0009】一般式[2]

[0010]

【化2】

【0011】 [式中、AおよびBはそれぞれ独立に、置 換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換 の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式 芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。- $X^1 - X^2 - Y^1$ および= $Y^2$ はそれぞれ独立に、 O、S、Se、Te、NR<sup>1</sup>またはPR<sup>2</sup>を示す。R<sup>1</sup>お よびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原 子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、エステル基、モノ またはジ置換アミノ基、アシルアミノ基、水酸基、アル コキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキル チオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ 基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カ ルボン酸基、スルフォン酸基、置換もしくは未置換の脂 肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もし くは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換 20 の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基 を表す。

【0012】また、第二の発明は、一対の電極間に一層 または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた 有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が 一般式 [1] および/または一般式 [2] で示される化 合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス 素子である。

【0013】本発明における一般式[1]および一般式 [2]で示される化合物の基、および、その基に付加す 30 る置換原子または置換基の例としては、水素原子、ハロ ゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ 基、スルフォン基、アミノ基、アシルアミノ基、エステ ル基、モノまたはジ置換アミノ基、アルコキシ基、メル カプト基、またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブ チル基、secーブチル基、tertーブチル基、ペン チル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステア リル基、トリクロロメチル基、アミノメチル基、アセト オキシメチル基、アセトオキシエチル基、アセトオキシ プロピル基、アセトオキシブチル基、ヒドロキシメチル 40 基、ヒドロキシルエチル基、ヒドロキシルプロピル基、 ヒドロキシルブチル基、ビニル基、スチリル基、アセチ レン基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ 基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ 基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバ モイル基等の置換基および置換もしくは未置換の非環式 炭化水素基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、 1,3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン - 1 - イル基、2,4ーシクロペンタジエン-1-イリ

レニル基、テトラフェニレニル基、2-メチルフェニル 基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル 基、3,5ージシアノフェニル基、oー,mーおよびp ートリル基、キシリル基、oー, mーおよびpークメニ ル基、メシチル基等の置換もしくは未置換の単環式炭化 水素基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、 アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、 フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アン トラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナント リル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル 基、2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ペリ レニル基、6-クロロペリレニル基、ペンタフェニル 基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフ ェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル 基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセ ニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等の置換もし くは未置換の縮合多環式炭化水素、チエニル基、フリル 基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリ ジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル 基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタ ラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カル バゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフ リル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザ ニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアソリル基、ベ ンソオキサソリル基、ベンズイミダソリル基、2-メチ ルピリジル基、3-シアノピリジル基等の置換もしくは 未置換の複素環基または置換もしくは未置換の芳香族復 素環基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ 基、プトキシ基、secーブトキシ基、tertープト キシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステア リルオキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、エチルチ オ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、secーブチル チオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘ キシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、フェ ニルチオ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミ ノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピル アミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビ ス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオキ シエチル)アミノ基、ビス(アセトオキシプロピル)ア ミノ基、ピス (アセトオキシブチル) アミノ基、ジベン ジルアミノ基、メチルスルファモイル基、ジメチルスル ファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスル ファモイル基、プロピルスルファモイル基、プチルスル ファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニル スルファモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカ ルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバ モイル基、プロピルカルバモイル基、プチルカルバモイ ル基、フェニルカルバモイル基、メチルカルボニルアミ ノ基、エチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニル デニル基、フェニル基、ピフェニレニル基、トリフェニ 50 アミノ基、プチルカルボニルアミノ基、フェニルカルボ

ニルアミノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、プロポキシカルボニルアミノ基、ブトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニル基、2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ基、2-(2-エトキシエトキシ)エチルチオ基、2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルチオ基等で

【0014】本発明に用いる一般式 [1] および一般式 [表1]

あるが、これらの置換基に限定されるものではない。

[2] の化合物の置換原子または置換基の種類、数、および位置は特に限定されるものではない。以下に、本発明で使用する一般式[1] および一般式[2] の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

6

[0015]

【表1】

[41]	
化合物	化 学 構 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	

[0016]

化合物	化 学 構 造
(7)	OT POOR
(8)	
(9)	
(10)	H N N O O O O O O O O O O O O O O O O O
(11)	884+28
(12)	CHO O S CHO

[0017]

化合物	化 学 構 造
(13)	OTH TO NH2
(14)	(CH3) <sup>Z</sup> N OOOOOH
(15)	
(16)	HOOC P P CONHCHS
(17)	Te HO Ote O
(18)	N S S

[0018]

化合物	化 学 構 造
(19)	٥٥٠٠٥٥٥
(20)	HSC2-W C2HS
(21)	
(22)	
(23)	HY S-S-S-WH
(24)	

[0019]

化合物	化 学 構 造
(25)	
(26)	OL SO
(27)	

【0020】図1~3に、本発明で使用される有機EL素子の模式図の一例を示した。図中、一般的に電極Aである2は陽極であり、電極Bである6は陰極である。また、これらの層構成以外にも、(電極A/発光層/電子注入層/電極B)の順で積層した有機EL素子があり、一般式[1]の化合物は、この素子構成においても好適に使用することが出来る。

【0021】一般式[1]および一般式[2]の化合物は、強い発光と大きなキャリア輸送能力を合わせもっているので、正孔注入層3、発光層4、電子注入層5のいずれの層に発光物質、発光補助剤、キャリア輸送物質として使用できる。図1の発光層4には、必要があれば、

本発明の一般式[1]および一般式[2]の化合物に加えて、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正 孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。

【0022】図2の構造は、発光層4と正孔注入層3を分離している。この構造により、正孔注入層3から発光層4への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光効率のためには、発光層に使用される発光物質自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子輸送輸送材料を添加して発光層を電子輸送性にすることが望ましい。

【0023】図3の構造は、正孔注入層3に加えて電子 注入層5を有し、発光層4での正孔と電子の再結合の効

ド、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリーNービニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0028】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば、一般式[1]または一般式[2]の化合物に加えて、公知の発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料を使用することもできる。その場合、一般式[1]または一般式

12

[2] の化合物を主発光物質として、下記公知の発光補助材料をドーピングして、または、下記公知の発光補助材料を主発光物質として一般式[1]または一般式

[2]の化合物をドーピングして、適切な発光輝度、発光波長を有する有機EL素子を得ることができる。発光補助材料のドーピング量は、それぞれの材料によって異なり、いずれの量であっても良いが、発光物質100重量部に対して発光補助材料は0.1~50重量部、好ましくは0.5~10重量部のドーピング量が望ましい。

【0029】公知の発光物質または発光物質の補助材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、プロペリン、ブラロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0030】正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フラロシアニン類、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾーン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0031】電子輸送材料としては、電子を輸送する能 50 力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注

率を向上させている。このように、有機EL素子を多層 構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命 の低下を防ぐことができる。図2および図3の素子にお いても、必要があれば、発光物質、発光補助材料、キャ リア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を組み合わ せて使用することが出来る。

【0024】有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、パナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】有機EL素子では、効率良く発光させるた 20 めに、2で示される電極Aまたは6で示される電極Bの うち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板1も透明であることが望ましい。透明電極は、上記した導電性物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光を取り出す電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板1は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルフォン板、ポリプロピレ 30 ン板等の透明樹脂があげられる。

【0026】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は10nmから10μmの範囲であり、好ましくは100オングストロームから2000オングストロームの範囲である。

【0027】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロフォルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させた液を使用して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミ

入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層ま たは正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の 優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、ア ントラキノジメタン、ジフェニルキノン、チオピランジ オキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン 酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、 アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定 されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物 質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加することに より増感させることもできる。

【0032】図1,2および3に示される有機EL素子 において、一般式[1]および一般式[2]の化合物 は、いずれの層に使用することができ、発光物質、発光 補助材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくと も1種が同一層に含有されてもよい。

【0033】また、本発明により得られた有機EL素子 の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のため に、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等 を封入して素子全体を保護することも可能である。以上 のように、本発明では有機EL素子に一般式[1]およ び/または一般式 [2] の化合物を用いたため、発光効 率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流 に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実 用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大 きな問題であった劣化も大幅に低下させることができ

【0034】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等 のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、 複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器 類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その 30 工業的価値は非常に大きい。

### [0035]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に 説明する。例中で部とは重量部を表す。

### 【0036】(合成例)

## 化合物 (2) の合成方法

フラスコ中にフェニルチオグリコール酸ーoーカルボン 酸を20部、水酸化ナトリウムを100部を溶融、冷却 後、水で希釈して、水酸化ナトリウムの一部を酸で中和 後、赤血塩30部を添加した後ろ過水洗して、16部の 40 赤色沈澱物を得た。質量分析、赤外線吸収スペクトル等 の分析の結果、化合物(2)で示されるチオインジゴで あることが認められた。

### 【0037】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(1)を クロロフォルムに溶解分散させ、スピンコーティング法 により発光層を形成して、500オングストロームの膜 厚の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を1 0:1で混合した合金で1500オングストロームの膜 厚の電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。こ 50 て、図2に示す有機EL素子を得た。この素子は直流電

の素子は、直流電圧10Vで約35cd/m²の発光が 得られた。

### 【0038】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(2)の 発光層を真空蒸着法により形成させて、有機EL案子を 作製した。発光層は10-6 Torrの真空中で、基板温 度室温の条件下で蒸着した。その上に、マグネシウムと 銀を10:1で混合した合金で1500オングストロー ムの膜厚の電極を形成して図1に示す有機EL素子を得 た。この素子は、直流電圧10Vで約35cd/m2の 発光が得られた。

### 【0039】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'ージフ ェニルーN, N'- (3-メチルフェニル) -1, 1'-ピフェニルー4, 4'ージアミンを真空蒸着して、30 0 オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次い で、真空蒸着法により化合物 (2) の膜厚500オング ストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウム と銀を10:1で混合した合金で1500オングストロ ームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を 得た。正孔注入層および発光層は10-6 Torrの真空 中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、 直流電圧10Vで約280cd/m2の発光が得られ た。この結果から、本発明の化合物は電子輸送をする発 光物質であることが解る。

### 【0040】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'ージフ ェニルーN, N'- (3-メチルフェニル) -1, 1'-ピフェニルー4、4'ージアミンを真空蒸着して、30 0オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次い で、真空蒸着法により化合物(6)の膜厚500オング ストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウム と銀を10:1で混合した合金で1500オングストロ ームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を 得た。正孔注入層および発光層は10<sup>-6</sup> Torrの真空 中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、 直流電圧10Vで約210cd/m2の発光が得られ た。この結果から、本発明の化合物は電子輸送をする発 光物質であることが解る。

### 【0041】実施例5

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、N, N'ージフ ェニル-N, N'- (3-メチルフェニル) -1, 1'-ピフェニルー4, 4'ージアミンを真空蒸着して、30 0 オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次い で、真空蒸着法により8-アルミキノリノール錯体10 0部および化合物(6)5部を10-6 Torrの真空中 で共蒸着して膜厚500オングストロームの発光層を作 成し、その上にマグネシウムと銀を10:1で混合した 合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成し

圧10Vで約520cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

### 【0042】比較例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'ージフェニルーN, N'ー (3ーメチルフェニル) ー1, 1'ーピフェニルー4, 4'ージアミンを真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法により8ーアルミキノリノール錯体を10-6Torrの真空中で共蒸着して膜厚500オングストロームの発光層を作成し、その上にマグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して、図2に示す有機EL素子を得た。この素子は直流電圧10Vで約120cd/m²の発光が得られた。

【0043】実施例5および比較例1の結果から、本発明の化合物を、他の公知発光物質の発光補助材料として、発光層中にドーピングすることによって、発光輝度を大幅に改良出来ることが解った。さらには1mA/cm<sup>2</sup>で連続発光させたところ、発光時間も5倍以上改良されていることが解った。

### 【0044】実施例6

洗浄したIT〇電極付きガラス板上に、N, N'ージフェニル―N, N'ー (3ーメチルフェニル) ー1, 1'ー ビフェニル―4, 4'ージアミンを真空蒸着して、膜厚300オングストロームの正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法により化合物 (23) の膜厚200オングストロームの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により [2ー(4-tertーブチルフェニル) -5ー(ビフェニル) -1, 3, 4ーオキサジアゾール]の膜厚200オングストロームの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚15030

0オングストロームの電極を形成して図3に示す有機E L素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで約340 cd/m²の発光が得られた。

16

【0045】本実施例で示された全ての有機EL素子について、1mA/cm²で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

### [0046]

【発明の効果】本発明により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

### [0047]

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1,2で使用した有機EL素子の概略 構造を表す断面図

【図2】 実施例3,4,5および比較例1で使用した 有機EL素子の概略構造を表す断面図

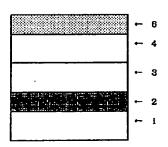
【図3】 実施例6で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

### 【符号の説明】

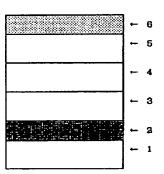
- 1. 基板
- 2. 電極A
- 3. 正孔注入層
- 4. 発光層
- 5. 電子注入層
- 6. 電極B

· [図1]

- 6
- 4
- 2
- 1



【図2】



[図3]